

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-331395

(43)公開日 平成5年(1993)12月14日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z	7415-4 J		
11/10	P T M	7415-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 7 頁)

(21)出願番号	特願平4-140326	(71)出願人	000002369 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
(22)出願日	平成4年(1992)6月1日	(72)発明者	石橋 修 長野県諏訪市大和3丁目3番5号セイコーエプソン株式会社内
		(72)発明者	塚原 道也 長野県諏訪市大和3丁目3番5号セイコーエプソン株式会社内
		(72)発明者	清水 純子 長野県諏訪市大和3丁目3番5号セイコーエプソン株式会社内
		(74)代理人	弁理士 鈴木 喜三郎 (外1名)

(54)【発明の名称】 水性記録用インク

(57)【要約】

【目的】 いったん印字された文字等が耐水性を有し、かつ印字時のにじみがなく、ノズルの目詰まりが起これにくく、着色剤が顔料である場合は顔料粒子の分散安定性に優れたインクジェット記録用水性記録インクを提供すること。

【構成】 少なくとも水と着色剤と水溶性高分子で構成される水性記録用インクにおいて、水溶性高分子として水に対する溶解度が異なる少なくとも二種類以上を含有し、その一種類が20℃における水への溶解度が2重量%以下の高分子を用いる。水への溶解度が2重量%以下の水溶性高分子として、望ましくはポリビニルアルコール類を用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも水と着色剤と水溶性高分子で構成される水性記録用インクにおいて、水溶性高分子として水に対する溶解度が異なる少なくとも二種類以上を含有し、その一種類が 20℃における水への溶解度が 2 重量%以下の高分子を用いたことを特徴とする水性記録用インク。

【請求項 2】 前記水溶性高分子が、ポリビニルアルコール類であることを特徴とする請求項 1 記載の水性記録用インク。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、液体インクを用いて記録を行うインクジェットプリンタに供する水性記録インクに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来よりインクジェット記録用のインク組成物としては水等を基剤とした液体のインク組成物が使われており、樹脂を含有させたものは特開昭 55-60477、特開昭 58-13675 等に詳しく記載されている。これによると、水性インク中に水溶性樹脂を添加することにより、水溶性樹脂が定着剤として作用するため記録紙上における文字のにじみを防止でき、指定紙に限らずどんな記録紙に対しても高品位、高解像力の印字が可能になる。また、水溶性樹脂は保湿効果を有するため、微細なインクジェットヘッドのノズル中でインクが固化しにくく、目詰まりを防止する効果を有する。

【0003】 一方、従来のインクジェット記録用インクは着色剤として染料を溶解させたものが主なものであったが、その記録物は染料の特性上、耐光性、耐水性に乏しいものであった。それを解決するために、着色剤としてカーボンブラック、アニリンブラック等の顔料を用いたインクが考案され、特開昭 61-283875 号公報、特開昭 64-6074 号公報、特開平 1-31881 号公報等に示されている。顔料を着色剤とするインクは、水性媒体中に顔料微粒子が分散されている分散系であるため、水溶性樹脂を顔料インクに添加するとにじみ防止作用のみならず、樹脂が分散媒中の顔料粒子に吸着して粒子を保護し、粒子の分散を安定化させる効果を奏することが広く知られている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしこれまでのように、水への溶解度が大きい水溶性樹脂をインクに添加した場合、紙上に印字された文字に水が付着すると固化定着したインクが再び溶解し、文字がにじんで判読が困難になるという欠点があった。

【0005】 本発明はこのような問題点を鑑みてなされたもので、その目的とするところは、いったん印字された文字等が耐水性を有し、かつ印字時のにじみがなく、ノズルの目詰まりが起りにくく、着色剤が顔料である

場合は顔料粒子の分散安定性に優れたインクジェット記録用水性記録インクを提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 このような問題を解決するために本発明の水性記録用インクは、少なくとも水と着色剤と水溶性高分子で構成され、水溶性高分子として水に対する溶解度が異なる少なくとも二種類以上を含有し、その一種類が 20℃における水への溶解度が 2 重量%以下の高分子を用いたことを特徴としている。望ましくは、20℃における水への溶解度が 2 重量%以下の水溶性高分子として、ポリビニルアルコール類を用いたことを特徴としている。

【0007】 20℃における水への溶解度が 2 重量%以上の高分子を用いると、紙上にいったん定着したインクは水が付着すると容易に再溶解するため、印字物に著しい汚れが発生する。本発明は、溶解度がそれ以下の水溶性樹脂を用いることにより、インクの再溶解を防止し、印字物の耐水性が大きく向上する。

【0008】 以下、本発明に用いられる水性記録用インク組成物に、使用することができる材料に関して、詳細に説明する。

【0009】 まず本発明に用いられる水性インク組成物に使用できる着色剤としては、直接染料、酸性染料、塩基性染料、食用染料、反応染料、分散染料、建染染料、可溶性建染染料、反応性染料、油性染料、有機顔料、無機顔料等が挙げられる。これら着色剤の添加量は、着色剤の種類、溶媒成分の種類、インクに対し要求されている特性等に依存して決定されるが、一般にはインク全重量に対し 0.2~20 重量%、好ましくは 0.5~10 重量%の範囲とされる。

【0010】 インク組成物用溶媒としては、低粘度であること、安全性に優れること、取扱が容易であること、コストが安いこと、臭気が無いこと等の理由より主に水が用いられているが、インク中に不要なイオンの混入を防止するためイオン交換水を用いる。

【0011】 インクを紙上に定着させるために水溶性樹脂を添加する。水溶性樹脂は溶解度の異なる 2 種類以上を混合して用いる。このうち 1 種類は 20℃における水への溶解度が 2 重量%以下のものとし、印字物の耐水性を向上させる目的で用いる。一般に水溶性樹脂の溶解度は分子量の増加にしたがって減少するので、分子量の制御を行えばどのような種類の水溶性樹脂でも使用可能である。しかし分子量が増加すると同時にその水溶液の粘度も上昇するので、粘度上昇が大きくない水溶性樹脂を選択する必要がある。好ましい水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリプロピレングリコール等が挙げられる。

【0012】 前記の低溶解度の水溶性樹脂以外に、1 種類または 2 種類以上の水溶性樹脂を添加する。水溶性樹脂としては例えばゼラチン、カゼイン等のタンパク質、

アラビアゴム等の天然ゴム、サポニン等のグルコシド、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、リグニンスルホン酸塩、セラック等の天然高分子、ポリアクリル酸塩、ポリアクリルアミド、スチレン-アクリル酸共重合体塩、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体塩、スチレン-マレイン酸共重合体塩、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体塩、 $\beta$ -ナフタレンスルホン酸ホリマリン縮合物のナトリウム塩、ポリリン酸等のイオン性高分子、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルメチルエーテル等の非イオン性高分子等を用いることができる。

【0013】また、水または水と水溶性有機溶剤を前記インクに添加することができる。水溶性有機溶剤としては、アルコール類、グリコール類が挙げられる。例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、モノエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、グリセリン、ポリエチレングリコール等のグリコール類が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、水を主成分とした媒体中に水不溶性ポリマーを分散させた分散液、例えばアクリル酸エステル系、メタクリル酸エステル系、スチレン系、スチレン-アクリル共重合体、オレフィン系及びアミノ基、アミド基、カルボキシル基、水酸基等の親水性官能基を有するモノマー等の単独重合または共重合樹脂エマルジョン、マイクロエマルジョン、内部3次元架橋した有機微粒子、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、カルナバワックス等の天然・合成ワックスエマルジョン、ラテックス、コロイド溶液、懸濁液等を前記インクに添加することができる。

【0014】着色剤として顔料を使用する場合には、顔料の分散をより良好に行うために、分散剤を添加することが好ましい。分散剤として、通常アニオン系、ノニオン系界面活性剤、または高分子分散剤等を使用したものでも、ソープフリーでも構わない。例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等、及びこれらの塩、アクリル酸エステル類、スチレンまたはその誘導体、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等のエチレン性不飽和単量体等を単独、また2種類以上を混合及び重合させて用いることができる。

【0015】その他、必要に応じて防カビ剤、防錆剤、消泡剤、粘度調整剤、浸透剤、pH調整剤、ノズル乾燥防止剤として尿素、チオ尿素、エチレン尿素等を添加することができる。

【0016】本発明に用いられる水性記録用インク組成物の作製方法は、着色剤に染料等を用いた溶解系インク

の場合は水を40～80℃に加熱し、スクリーン等で攪拌、混合、溶解させることで簡便に作製できる。また顔料等を用いた分散系インクの場合の分散方法は、従来から用いられている顔料微細分散法、例えばボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル等によってこちらも簡便に作製することができる。

【0017】また、溶解あるいは分散後のゴミ、粗大粒子、混雑物を除去するために、フィルターを用いて加圧、または減圧濾過処理を1回以上の工程で行う、あるいは遠心分離機を用いて遠心分離処理を単独、もしくは濾過処理と組み合わせて行うのが好ましい。

【0018】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。尚、文中の組成比は、すべてインク全重量に対する各成分の重量%である。

【0019】(実施例1)

成 分	組 成 比
C. I. ダイレクトブラック19	2
グリセリン	10
ジエチレングリコール	10
ポリビニルピロリドン (K-30)	2
ポリビニルアルコール (K-17E)	0.4
ノイゲンET135 (第一工業製薬登録商標)	1
尿素	1
イオン交換水	73.6

上記成分を混合して60℃で2時間攪拌、溶解した後、0.8 $\mu$ m径のメンブランフィルタ(アドバンテック社登録商標)を用い、2kg/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧濾過し、本発明のインクを得た。水溶性樹脂として用いているポリビニルピロリドン(K-30)は、東京化成製平均分子量約40,000のポリビニルピロリドンであり、ポリビニルアルコール(K-17E)はデンカポパール(電気化学工業(株)登録商標、溶解度0.7%)である。

【0020】また吐出ノズル径40 $\mu$ m、圧電素子駆動電圧80V、駆動周波数6kHz、解像度360ドット/インチ、インク吐出量0.1 $\mu$ gに調整した試作24ノズルインクジェット評価機を用いて、PPC用紙(ゼロックス社登録商標PPC用紙)、再生紙(本州製紙登録商標やまゆり)、ボンド紙(ミード社登録商標ギルバートボンド25%コットン紙)、上質紙(王子製紙登録商標OK上質紙L)にべた、アルファベット文字等を印字し下記に示すテスト1～7の評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0021】

【表1】

	テスト No. 試験事項	1 印字品質	2 濃度	3 耐水	4 耐水擦	5 指触	6, 6' 吐出	7 保存
着色剤が染料	実施例 1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	-
	比較例 1-1	○	◎	×	×	△	◎	-
	比較例 1-2	◎	◎	◎	◎	◎	×	-
	比較例 1-3	○	◎	×	×	△	◎	-
	実施例 2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	-
	実施例 3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	-
	実施例 4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	-
着色剤が顔料	実施例 5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	比較例 5-1	◎	◎	×	×	◎	◎	◎
	比較例 5-2	◎	◎	◎	◎	◎	×	×
	比較例 5-3	◎	◎	×	×	◎	◎	◎
	実施例 6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	実施例 7	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎
	実施例 8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0022】(テスト1) 文字印字サンプル目視による印字品質評価。

【0023】評価結果は、次のように分類した。

【0024】

にじみが肉眼で観察されない・・・・・・◎

にじみは見られるが文字は認識できる・・・・△

文字が認識できない・・・・・・×

(テスト2) Macbeth TR-927型 (Kollomorgan社登録商標) 光学濃度計 (アパーチャーサイズ4 mm) によるべた印字部分の濃度評価。

【0025】評価結果は、次のように分類した。

【0026】

O. D. 値1. 3以上・・・・・・◎

O. D. 値1. 1以上1. 3未満・・・・△

O. D. 値1. 1未満・・・・・・×

(テスト3) 普通文字印字部分にスポイトで水滴を滴下し、乾燥するまでそのまま放置して、印字された文字のにじみを観察する耐水性評価。

【0027】評価結果は、次のように分類した。

【0028】

にじみが観察されない・・・・・・◎

若干にじみが発生するが、文字は判別できる・・△

著しくにじみが発生して文字が判別できない・・×

30 (テスト4) 300 g/cm<sup>2</sup> の圧力で罫線印字部分を濡れた木綿布で擦り、印字汚れの発生を調査する耐水擦性評価。

【0029】評価結果は、次のように分類した。

【0030】

汚れがほとんど観察されない・・・・・・◎

若干汚れがあるが、罫線の濃度はあまり低下しない・・△

汚れがあり、罫線の濃度が明らかに低下する・・×

40 (テスト5) 文字印字部分を、印字終了5分後指で擦り、印字汚れを目視で観察する指触性評価。

【0031】評価結果は、次のように分類した。

【0032】

印字物汚れが観察されない・・・・・・◎

若干印字物汚れが発生するが、文字は判別できる・・△

印字物汚れで文字が判別できない・・・・・・×

(テスト6) 36時間常温での連続印字中のドット抜けの有無を調査する、連続吐出安定性評価。

【0033】評価結果は、次のように分類した。

【0034】

36時間以内にドット抜け10回以内発生・・・◎  
 24時間以内にドット抜け10回以内発生・・・△  
 1時間以内にドット抜け10回以上発生・・・×

評価結果は、テスト1-6のいずれも◎であった。

【0035】(比較例1-1)これは、実施例1よりポリビニルアルコールを除き、その分をイオン交換水で補ったものである。調製は実施例1と同様に行った。

【0036】この例においては、含まれている水溶性樹脂が溶解性の高いポリビニルピロリドンのみであるため、固化定着したインクが再溶解しやすく、テスト3・4の耐水性・耐水擦性評価が大きく悪化した。

【0037】(比較例1-2)これは、実施例1よりポリビニルピロリドンを除き、その分をイオン交換水で補ったものである。調製方法は実施例1と同様に行った。

【0038】この例においては、ポリビニルピロリドンが持つ保湿効果が損なわれるため、インクジェットヘッドの目詰まり現象が発生し、テスト6の吐出安定性が悪化した。

【0039】(比較例1-3)これは、実施例1と比較して添加するポリビニルアルコールをデンカポバールK-05(電気化学工業(株)登録商標、溶解度2.5%)に変更したものである。調製方法は実施例1と同様に行った。

【0040】

成 分	組成比
C. I. ダイレクトブラック19	2
グリセリン	10
ジエチレングリコール	10
ポリビニルピロリドン(K-30)	2
ポリビニルアルコール(K-05)	1.5
ノイゲンET135(第一工業製薬登録商標)	1
尿素	1
イオン交換水	72.5

この例においては、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールともに溶解度が大きいいため、固化定着したインクが再溶解しやすく、テスト3・4の耐水性・耐水擦性評価が大きく悪化した。

【0041】(実施例2)これは実施例1と比較して、添加する水溶性樹脂のうちの一種類をポリビニルアルコールからポリプロピレングリコール(第一工業製薬製、溶解度1.7%)に変更したものである。調製方法は実施例1と同様に行った。

【0042】

成 分	組成比
C. I. ダイレクトブラック19	2
グリセリン	10
ジエチレングリコール	10
ポリビニルピロリドン(K-30)	2
ポリプロピレングリコール	1
ノイゲンET135(第一工業製薬登録商標)	1
尿素	1
イオン交換水	73

この例でも、実施例1と同様に良好なインク特性が得られた。比較例1-1～1-3と同様に、ポリプロピレングリコールを除いたもの、ポリビニルピロリドンを除いたもの、溶解度の高いポリプロピレングリコール(溶解度2.9%)を添加したものを作製して試験を行ったが、いずれも対応する比較例と同様の結果が得られた。

【0043】(実施例3)これは実施例1と比較して、添加する水溶性樹脂のうちの一種類をポリビニルアルコールからポリビニルブチラール(電気化学工業登録商標デンカブチラール#2000-L、溶解度0.6%)に変更したものである。調製方法は実施例1と同様に行った。

【0044】

成 分	組成比
C. I. ダイレクトブラック19	2
グリセリン	10
ジエチレングリコール	10
ポリビニルピロリドン(K-30)	2
ポリビニルブチラール(#2000-L)	0.3
ノイゲンET135(第一工業製薬登録商標)	1
尿素	1
イオン交換水	73.7

この例でも、実施例1と同様に良好なインク特性が得られた。比較例1-1～1-3と同様に、ポリビニルブチラールを除いたもの、ポリビニルピロリドンを除いたもの、溶解度の高いポリビニルブチラールを添加したもの(溶解度2.3%)を作製して試験を行ったが、いずれも対応する比較例と同様の結果が得られた。

【0045】(実施例4)これは実施例1と比較して、水溶性樹脂であるカルボキシメチルセルロース(セロゲン5A、第一工業製薬登録商標)を増粘剤として添加し、水溶性樹脂を三種類含むようにしたものである。

【0046】

## 成分

## 組成比

C. 1. ダイレクトブラック19	2
グリセリン	10
ジエチレングリコール	10
ポリビニルピロリドン (K-30)	2
ポリビニルアルコール (K-17E)	0.4
カルボキシメチルセルロース	0.5
ノイゲンET135 (第一工業製薬登録商標)	1
尿素	1
イオン交換水	73.1

この実施例においても、実施例1と同様に良好な印字特性が得られた。

【0047】(実施例5)

## 成分

## 組成比

カーボンブラック (MA-100)	5
分散剤 (ノニオン界面活性剤)	0.1
ポリビニルピロリドン (K-30)	5
(溶解度15%以上)	
ポリビニルアルコール (K-17E)	0.4
グリセリン	5
エタノール	5
イオン交換水	79.5

ここで用いたカーボンブラックはMA-100 (三菱化成(株)登録商標)である。

【0048】インクの製造は以下の手順で行ったがこれに限定されるものではない。まずカーボンブラックと分散剤をイオン交換水中にてペイントシェイカーを用いて30分以上攪拌混合し、粒径が約1 $\mu$ m以下になったことを顕微鏡観察により確認し、そこへポリビニルピロリドンとポリビニルアルコールを添加し更に30分混合攪拌し完全に溶解させる。その分散液にグリセリンとエタノールを添加して5分攪拌し、孔径5 $\mu$ m、フィルター直径47mmのステンレス製メッシュフィルターにて加圧圧力1Kg/cm<sup>2</sup>で加圧濾過してゴミ及び粗大粒子を除去し、平均粒径0.15 $\mu$ m、pH6の水溶性記録用インクを得た。また孔径の大きいフィルターで前濾過を行うのは、粗大粒子の捕集効率を高くするために好ましい。

【0049】なお、顔料粒子分散型インクは、現時点では完全な溶液である染料インクと同程度の吐出安定性を実現することは困難であるため、テスト6の吐出安定性試験の評価基準を変更した。

【0050】(テスト6") 12時間常温での連続印字中のドット抜けの有無を調査する、連続吐出安定性評価。

【0051】評価結果は、次のように分類した。

【0052】

12時間以内にドット抜け10回以内発生	◎
6時間以内にドット抜け10回以内発生	△
1時間以内にドット抜け10回以上発生	×

複数の顔料粒子が凝集すると粗大粒子化し、インクジェットヘッドのノズルの目詰まりが発生することがある。このため、顔料粒子の保存安定性評価試験を行った。

【0053】(テスト7) ガラス製サンプル瓶密閉中における環境温度70℃、湿度85%30日間でのカーボンブラック粒子の粒径変化を400倍透過顕微鏡で観察する保存安定性評価。

【0054】評価結果を下記のように分類した。

【0055】

30日で粒径に変化無し

30日で若干粒径変化が観察された

30日で明らかに粒径が大きくなった

評価結果は、テスト1-7のいずれも◎であった。

【0056】(比較例5-1) これは比較例1-1と同様に、実施例5よりポリビニルアルコールを除き、その分をイオン交換水で補ったものである。調製は実施例5と同様に行った。

【0057】この例も比較例1-1と同様に水溶性樹脂がポリビニルピロリドンのみしか含まれていないため、耐水性・耐水擦性が悪化した。

【0058】(比較例5-2) これは比較例1-2と同様に、実施例5よりポリビニルピロリドンを除き、その分をイオン交換水で補ったものである。調製は実施例2と同様に行った。

【0059】この例も比較例1-2と同様に吐出安定性が悪化したほか、インク中の顔料粒子の分散安定性も悪化した。

【0060】(比較例5-3) これは比較例1-3と同様に、実施例5と比較して添加するポリビニルアルコールをデンカポバールK-05 (電気化学工業(株)登録商標、溶解度2.5%)に変更したものである。調製は実施例5と同様に行った。

【0061】

## 成分

## 組成比

カーボンブラック (MA-100)	5
分散剤 (ノニオン界面活性剤)	0.1
ポリビニルピロリドン (K-30)	5
(溶解度15%以上)	
ポリビニルアルコール (K-05)	1.5
グリセリン	5
エタノール	5
イオン交換水	78.4

この例においても比較例1-3と同様に、固着定着したインクが再溶解しやすく、テスト3・4の耐水性・耐水擦性評価が大きく悪化した。

【0062】(実施例6) これは実施例5と比較して、添加する水溶性樹脂のうちの種類をポリビニルアルコールからポリプロピレングリコール (第一工業製薬製、溶解度1.7%)に変更したものである。調製は実施例5と同様に行った。

## 【0063】

成 分	組成比
カーボンブラック (MA-100) . . . . .	5
分散剤 (ノニオン界面活性剤) . . . . .	0.1
ポリビニルピロリドン (K-30) . . . . .	5
(溶解度15%以上)	
ポリプロピレングリコール . . . . .	1
グリセリン . . . . .	5
エタノール . . . . .	5
イオン交換水 . . . . .	78.9

この例でも、実施例5と同様に良好なインク特性が得られた。比較例5-1~5-3と同様に、ポリプロピレングリコールを除いたもの、ポリビニルピロリドンを除いたもの、溶解度の高いポリプロピレングリコールを添加したもの(溶解度2.9%)を作製して試験を行ったが、いずれも対応する比較例と同様の結果が得られた。

【0064】(実施例7)これは実施例5と比較して、添加する水溶性樹脂のうちの種類をポリビニルアルコールからポリビニルブチラール(電気化学工業登録商標デンカブチラール#2000-L、溶解度0.6%)に変更したものである。調製は実施例5と同様に行った。

## 【0065】

成 分	組成比
カーボンブラック (MA-100) . . . . .	5
分散剤 (ノニオン界面活性剤) . . . . .	0.1
ポリビニルピロリドン (K-30) . . . . .	5
(溶解度15%以上)	
ポリビニルブチラール(#2000-L) . . . . .	0.3
グリセリン . . . . .	5
エタノール . . . . .	5
イオン交換水 . . . . .	79.6

この例においては印字濃度の若干の低下がみられたが、それ以外の特性は良好であった。比較例5-1~5-3と同様に、ポリビニルブチラールを除いたもの、ポリビニルピロリドンを除いたもの、溶解度の高いポリビニルブチラール(溶解度2.3%)を添加したものを作製して試験を行ったが、いずれも対応する比較例と同様の結果が得られた。

【0066】(実施例8)これは実施例5と比較して、水溶性樹脂であるアクリル酸-アクリロニトリル共重合

体を顔料分散剤として添加し、水溶性樹脂を三種類含むようにしたものである。

## 【0067】

成 分	組成比
カーボンブラック (MA-100) . . . . .	5
分散剤 (ノニオン界面活性剤) . . . . .	0.1
ポリビニルピロリドン (K-30) . . . . .	5
(溶解度15%以上)	
ポリビニルアルコール (K-17E) . . . . .	0.4
アクリル酸-アクリロニトリル共重合体 . . . . .	0.1
グリセリン . . . . .	5
エタノール . . . . .	5
イオン交換水 . . . . .	79.4

この実施例においても、実施例5と同様に良好な印字特性が得られた。

【0068】以上の実施例・比較例にみられるように、少なくとも二種類以上の水溶性高分子を含む水性記録インクにおいて、水溶性高分子のうち種類が20℃における水への溶解度が2重量%以下の高分子であることにより、印字された文字の耐水性・耐水擦性・指触性が向上し、インクジェットヘッドのノズルの耐目詰まり性や顔料粒子の分散安定性を良好に保つことができる。

【0069】一方、20℃における水への溶解度が2重量%以下の高分子だけを含むインクは、ノズルの目詰まりや顔料粒子の凝集が起こる。またそれを含まないインクは耐水性・耐水擦性が劣り、いずれもインクジェット記録の水性記録インクとして不適當である。

## 【0070】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、少なくとも水と着色剤と二種類以上の水溶性高分子を含む水性記録インクにおいて、水溶性高分子のうち種類が20℃における水への溶解度が2重量%以下の高分子であることにより、インクジェットヘッドのノズルの目詰まりやインク中の顔料粒子の凝集を引き起こすことなく、印字された文字の耐水性、指触性が大幅に向上するという効果を有する。